

回火时间对高 Ti 微合金化淬火马氏体钢组织及力学性能的影响*

张可^{1,2)} 孙新军²⁾ 雍岐龙²⁾ 李昭东²⁾ 杨庚蔚³⁾ 李员妹^{1,2)}

1) 昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093

2) 钢铁研究总院工程用钢研究所, 北京 100081

3) 武汉科技大学材料与冶金学院, 武汉 430081

摘要 利用 TEM, XRD 和 Vickers 硬度计等研究了回火时间对高 Ti 微合金化马氏体钢组织及力学性能的影响, 阐明了高 Ti 微合金化马氏体钢在回火过程中析出强化和组织软化之间的交互作用规律. 结果表明, 高 Ti 钢在 600 °C 不同时间回火, 硬度表现出不同的趋势. 10~300 s 回火, 硬度不断升高, 是由于 TiC 的析出强化作用远大于基体回复而导致的软化作用; 300 s~10 h 回火, 硬度保持长时间的平台, 是由于细小 TiC 粒子的不断析出, 且 5 nm 以下的粒子所占比例提高, 不断增加的细小 TiC 粒子所产生的强化抵消了由于基体组织软化导致的硬度下降; 10~20 h 回火, 硬度快速降低, 且降低速率高于不含 Ti 钢, TiC 粒子的平均尺寸由 10 h 的 2.76 nm 粗化到 20 h 的 3.15 nm. 计算表明, TiC 粒子的粗化引起硬度降低 11.94 HV, 基体软化引起硬度降低 24.56 HV, 表明基体软化是硬度降低的主要因素, 而 TiC 粒子的粗化加速了高 Ti 钢硬度的降低, 是导致硬度降低的又一重要因素.

关键词 回火时间, 硬度, TiC, 粗化, 马氏体板条

中图法分类号 TG142.1

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2015)05-0553-08

EFFECT OF TEMPERING TIME ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF HIGH Ti MICROALLOYED QUENCHED MARTENSITIC STEEL

ZHANG Ke^{1,2)}, SUN Xinjun²⁾, YONG Qilong²⁾, LI Zhaodong²⁾, YANG Gengwei³⁾, LI Yuanmei^{1,2)}

1) School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093

2) Institute of Structural Steels, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081

3) School of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081

*Correspondent: SUN Xinjun, professor, Tel: (010)62183616, E-mail: sunxinjun@nercast.com**Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51201036) and National Science and Technology Pillar Program (No.2013BAE07B05)*

Manuscript received 2014-08-25, in revised form 2015-01-06

ABSTRACT With the development of Ti microalloying technology, the application and theory research of Ti in microalloyed steels are becoming more deeply and widely. However, the effect of tempering time on the microstructure and mechanical properties of high Ti microalloyed quenched martensitic steel has been rarely touched upon, meanwhile, it has long been inconclusive whether precipitated phases coarsening or the recovery and softening of martensitic matrix is the dominant role resulting in the decrease of hardness along with long time tempering of microalloyed steel. In this work, the effect of tempering time on the microstructure and mechanical properties of

* 国家自然科学基金项目 51201036 和国家科技支撑计划项目 2013BAE07B05 资助

收稿初稿日期: 2014-08-25, 收到修改稿日期: 2015-01-06

作者简介: 张可, 男, 1983 年生, 博士生

DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00470

high Ti microalloyed quenched steel was systematically investigated by TEM, XRD and Vickers-hardness test, and the interaction between precipitation hardening and microstructural softening of the high Ti microalloyed steel was also studied. The results indicate that the hardness increases for Ti microalloyed steel with tempering time 10~300 s, which is attributed to the fact that the precipitation hardening by nano-sized TiC particles is greater than the recovery and softening of matrix. With the tempering time from 300 s to 10 h, nano-sized TiC particles precipitate more and more and the mass fraction of TiC with the size less than 5 nm increases, owing to the precipitation hardening produced by tiny TiC which offsets the hardness decrease due to the gradual softening with recovery of matrix, and therefore, the hardness can keep a long platform; in addition, with the tempering time 10~20 h, the hardness decreases significantly and the decreasing rate of hardening for steel with Ti microalloying is higher than that for steel without Ti microalloying. The average particle size of TiC increases from 2.76 nm at 10 h to 3.15 nm at 20 h. Calculation results show that the decrease of hardness caused by coarsening of TiC is 11.94 HV, while caused by recovery of matrix is 24.56 HV. It is shown that the recovery of matrix is the dominating factor for reduction in hardness, but coarsening of tiny TiC speeds the decrease of hardness and is also an important factor resulting in the decrease of hardness.

KEY WORDS tempering time, hardness, TiC, coarsening, martensite lath

钢的回火涉及到C原子的偏析、碳化物的析出、残余奥氏体的分解及马氏体结构的回复与再结晶等过程. 这些反应互相叠加或交叉进行, 使得钢的性能在回火过程中发生着复杂的变化^[1]. 碳化物的析出和长大必然与回火时间和回火温度有关, 而回火组织直接决定了钢的力学性能. 研究回火工艺参数与力学性能的关系对控制钢的力学性能、制定合理的热处理工艺具有重要意义, 且在相当长时间内受到了广泛的重视^[2-4]. 长期以来, 很多学者^[5-8]致力于探索回火硬度与回火温度或时间的函数关系, 对预测淬火钢的回火硬度、快速方便地计算出可供优选的回火工艺参数, 提供了理论依据和实验基础. 然而, 随着透射电镜(TEM)技术的发展、三维原子探针技术(3DAP)的应用及物理化学相分析技术的不断提高, 回火过程中马氏体基体组织的变化、碳化物的成分变化及其长大规律成为国内外学者研究的热点, 这些基础研究对优化合金成分和提高析出强化作用具有重要意义. Caron 和 Krauss^[9]研究了 $C_{0.2}Ni_{0.01}$ 钢中板条马氏体中小角度晶界所占比例随回火时间的变化, 发现单位体积的小角度晶界面积在高温(600~700 °C)短时间回火时急剧降低, 随后很快达到一稳定值, 再随着回火时间的延长缓慢降低. Takaki 等^[10]的研究结果表明, $C_{0.21}Ni_{1.59}Cr_{0.50}Mo_{0.16}$ 钢在 700 °C 长时间退火, 马氏体板条界上碳化物的不断长大及亚晶粒的形成是导致钢强度降低的主要因素. 钟平等^[11]研究了 510 °C 下回火时间(10 min~400 h)对 $C_{0.16}Ni_{10}Co_{14}CrMo$ 钢和 $C_{0.23}Ni_{12}Co_{14}Cr_3Mo$ 钢组织与性能的影响, 提出了硬度的降低主要是由于 M_2C 的粗化及与基体共格所致, 且 23NiCo 钢中 M_2C 的粗化速度要比 16NiCo 钢的小. 刘庆东等^[12]

^[15]用三维原子探针研究了回火时间或回火温度对 $C_{0.056}Mn_{1.25}V_{0.10}Nb_{0.029}$ 微合金钢中合金碳化物的析出、长大及粗化的影响, 并详细讨论了回火时间对合金碳化物成分的影响过程及其原因, 但对 550 °C 回火 100 h 后硬度降低的原因并没有澄清. 一般认为, 低碳微合金钢在长时间(>15 h)回火过程中, 硬度的降低是由于析出相发生了粗化或者是马氏体的回复软化, 又或者是 2 者的共同作用所致, 但究竟哪种因素是导致硬度降低的主要原因, 一直没有较为明确的研究结果. 因此, 这方面的研究工作有待进一步深入. 同时, 近年来, 随着 Ti 微合金化技术的应用与提高, 对 Ti 元素在钢中的应用及理论研究也越来越深入^[16-18], 但迄今为止, 对于高 Ti 淬火马氏体钢在长时间回火过程中组织和力学性能的变化及其影响因素还鲜有报道. 因此, 研究高 Ti 淬火马氏体钢在回火过程中组织及性能的变化并探讨经长时间回火后硬度下降的原因具有重要的理论意义和应用价值.

本工作研究了回火过程中 TiC 的析出量、尺寸及显微组织的变化, 并阐述了造成硬度曲线变化的内在因素, 以期对高 Ti 微合金化技术在回火马氏体中的应用和推广有所裨益.

1 实验方法

实验用钢经 50 kg 的 VITF-0.05 真空感应炉冶炼, 热锻成直径为 15 mm 的钢棒, 其化学成分如表 1 所示. 其中 1 号钢为不含 Ti 的钢, 2 号钢为高 Ti 微合金钢. 将钢棒在 1250 °C 固溶 30 min 后水淬, 再加工成直径 8 mm, 长 12 mm 的标准试样. 利用 Gleeble 1500D 热模拟试验机将标准试样在 600 °C 分别保温

10, 60, 180, 300 和 600 s 后水淬; 其余试样在热处理炉中分别保温 0.5, 1, 3, 5, 7, 10, 15 和 20 h 后水淬, 到温装炉并到温计时。

将所得水淬试样磨制抛光后, 采用 VH5 Vickers 硬度计测定硬度, 载荷 5 kg, 保持时间 10 s, 每个试样测量 5 个点, 取平均值。再利用 Origin 软件绘制出试样硬度随回火时间的变化曲线。通过机械减薄后采用双喷减薄方法获得 TEM 薄膜试样, 利用 H800 透射电镜观察析出相的形态与分布。选取部分试样抛光腐蚀后, 表面喷 C, 用 4% 硝酸酒精(体积分数)萃取, 再用网孔为 75 μm 的 Cu 网捞取并自然晾干, 利用 JEM 2100F 型高分辨场发射透射电镜(HRTEM)观察析出相的成分、分布和尺寸, 分辨率为 0.23 nm。用 Nano-Measurer 软件测量多张 HRTEM 像上的粒子, 通过各统计 1000 个粒子尺寸后得出回火后析出相的平均尺寸分布。通过物理化学相分析法并结合 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)测出不同回火时间后析出相的类型和数量。将相分析法萃取得到的析出相粉末制成小角散射试片, 并在 Pro MPD Nano-1 型粒度分析仪上用 X 射线小角度散射法(SAXS)测定析出相不同回火时间后的尺寸分布。

2 结果与分析

2.1 Vickers 硬度

图 1 给出了 2 种实验钢的硬度在 600 $^{\circ}\text{C}$ 下随回

火时间延长的变化曲线。可知, 2 种钢经 10 s 回火后, 硬度较淬火态均有较大下降, 但 1 号钢硬度下降幅度较 2 号钢大。随着回火时间的延长, 2 种钢的硬度变化均可分为 3 个阶段: 第 1 阶段(10~300 s), 1 号钢硬度缓慢下降, 2 号钢硬度则平稳上升, 300 s 后硬度达到峰值; 第 2 阶段(300 s~10 h), 1 号钢硬度缓慢降低, 2 号高 Ti 钢硬度出现平台; 第 3 阶段(10~20 h), 2 种钢硬度均有降低, 但 2 号钢硬度下降速率明显大于 1 号钢。

2.2 析出相

2 号钢水淬后 Ti 的析出量为 0.04% (质量分数, 下同), 回火 300 s, 1 h, 3 h, 7 h, 10 h 和 20 h 后 Ti 的析出量分别为 0.061%, 0.108%, 0.117%, 0.126%, 0.130% 和 0.132%。由此可知, 在 300 s 内回火, Ti 的析出速率较快, 主要是由于回火初期 Ti 的过饱和度较高; 回火 300 s~10 h, 随着回火时间的延长, Ti 的析出速率逐渐减小, 析出量逐渐增多; 回火 10~20 h, Ti 的析出量仅增加 0.002%, 析出基本处于停滞状态。

图 2 为用 SAXS 测定的 2 号钢回火不同时间后 TiC 粒子的尺寸分布。可知, 回火 1 h 后, 5 nm 以下的 TiC 粒子质量分数较 300 s 回火时增加 12.4%, 增幅较大, 与此阶段 TiC 粒子析出量的快速增加相对应; 回火 3 h 后, 10 nm 以下的 TiC 粒子所占比例提高到 27.8%, 随着回火时间的延长, 5 nm 以下的 TiC 粒子

表 1 实验钢的化学成分

Table 1 Chemical compositions of tested steels

(mass fraction / %)								
Steel	C	Si	Mn	Ti	P	S	N	Als
1	0.06	0.23	1.73	—	0.01	0.006	0.006	—
2	0.07	0.25	1.77	0.17	0.01	0.006	0.006	0.030

Note: Als—acid-soluted aluminum

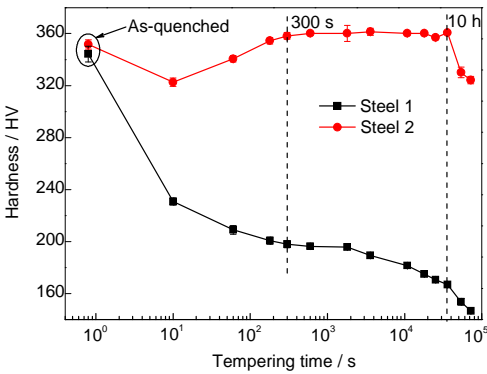


图 1 2 种钢在 600 $^{\circ}\text{C}$ 回火不同时间后的硬度变化

Fig.1 Variations of hardness with different tempering times at 600 $^{\circ}\text{C}$ for the 2 steels

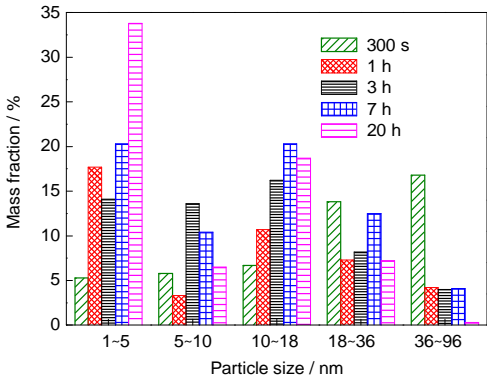


图 2 2 号钢回火不同时间后 TiC 粒子的尺寸分布

Fig.2 Size distributions of TiC particles tempering at 600 $^{\circ}\text{C}$ for different times for steel 2

所占比例不断提高, 回火 20 h 后, 达到 33.8%。回火 10 和 20 h 后 TiC 粒子的析出量相当, 但回火 20 h 后, 5 nm 以下的 TiC 粒子所占比例较 7 h 增加 13.5%, 但回火 20 h 后硬度较回火 10 h 有大幅降低, 表明此阶段部分 TiC 粒子很有可能发生了粗化。

图 3 是从 HRTEM 像测定的 2 号钢回火 10 和 20 h 后 TiC 粒子小于 5 nm 的尺寸分布。可知, 回火 20 h 后 1~3 nm 的粒子所占比例减少, 3~5 nm 的粒子所占比例升高。经计算知, 回火 10 h 后的平均尺寸为 2.76 nm, 而回火 20 h 后粒子平均尺寸增加到 3.15 nm, 表明随着回火时间的延长, TiC 粒子发生了粗化, 但粗化比较有限, 这主要得益于控制性元素 Ti 的扩散激活能较大及回火温度较低。

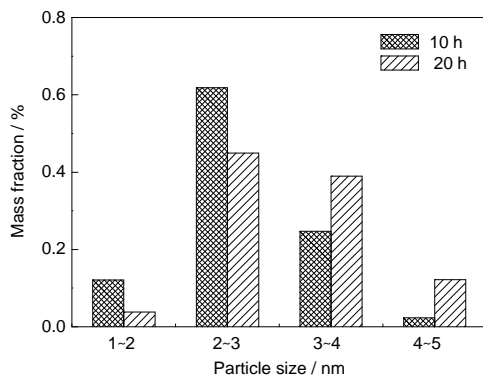


图 3 2 号钢回火 10 和 20 h 后小于 5 nm 的 TiC 粒子的分布

Fig.3 Size distribution of TiC in diameter less than 5 nm holding for 10 h and 20 h for steel 2

2.3 TEM 分析

图 4 为 2 号钢回火不同时间后 TiC 粒子的形貌和 EDS 分析。由图可知, 回火 300 s 后, 10 nm 以下的 TiC 粒子比较少, 分布不均匀(图 4a); 而回火 1 h 后, 细小的 TiC 粒子明显增多; 回火 7 h 后, TiC 粒子依然很细小, 约为 2~3 nm; 而回火 10 h 后, 10 nm 以下的 TiC 粒子较回火 7 h 增多, 且平均粒子尺寸更加细小(图 4d); 经回火 20 h 后, 10 nm 以下的 TiC 粒子较回火 10 h 后更多, 这与图 2 中 TiC 的尺寸分布随回火时间延长的变化一致。

图 5 为 2 号钢在 600 °C 经回火不同时间后的薄膜样品的 TEM 像。可知, 2 号钢经回火 300 s 后, 组织为板条状马氏体, 且在板条间析出了大量的渗碳体粒子, 尺寸在 30~40 nm 左右; 回火 1 h 后, 渗碳体粒子尺寸变得粗大, 但数量减少; 回火 7 h 后, 渗碳体粒子进一步粗化, 尺寸在 120~140 nm 左右。回火 20 h 后, 马氏体板条有较为明显的粗化, 且板条界面变得模糊, 板条内部的渗碳体粒子减少(图 5d), 基本位于板条界上, 尺寸在 200~250 nm (图 5e), 但仍保持着马氏体板条束的形态。

图 6 是 1 号钢回火不同时间后薄膜样品的 TEM 像。可知, 回火 180 s 后, 组织为板条状的回火马氏体, 短棒状的渗碳体颗粒分布在板条间及板条内部, 尺寸约为 60~70 nm, 板条内部有亚晶胞出现, 因而硬度较淬火态明显下降(图 6a); 回火 10 h 后, 马氏体板条较 300 s 回火有所宽化, 部分亚晶界消失, 亚

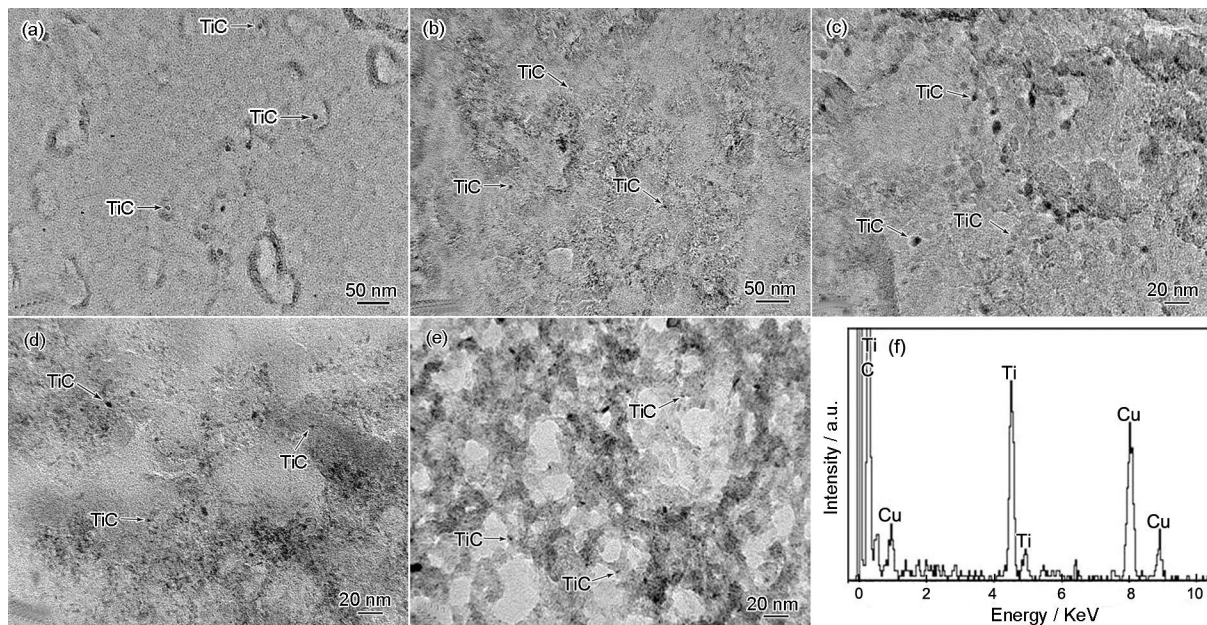


图 4 2 号钢回火不同时间后的 TEM 像和 EDS 分析

Fig.4 TEM images of steel 2 tempering at 600 °C for 300 s (a), 1 h (b), 7 h (c), 10 h (d), 20 h (e) and EDS analysis of TiC particle for 300 s (f)

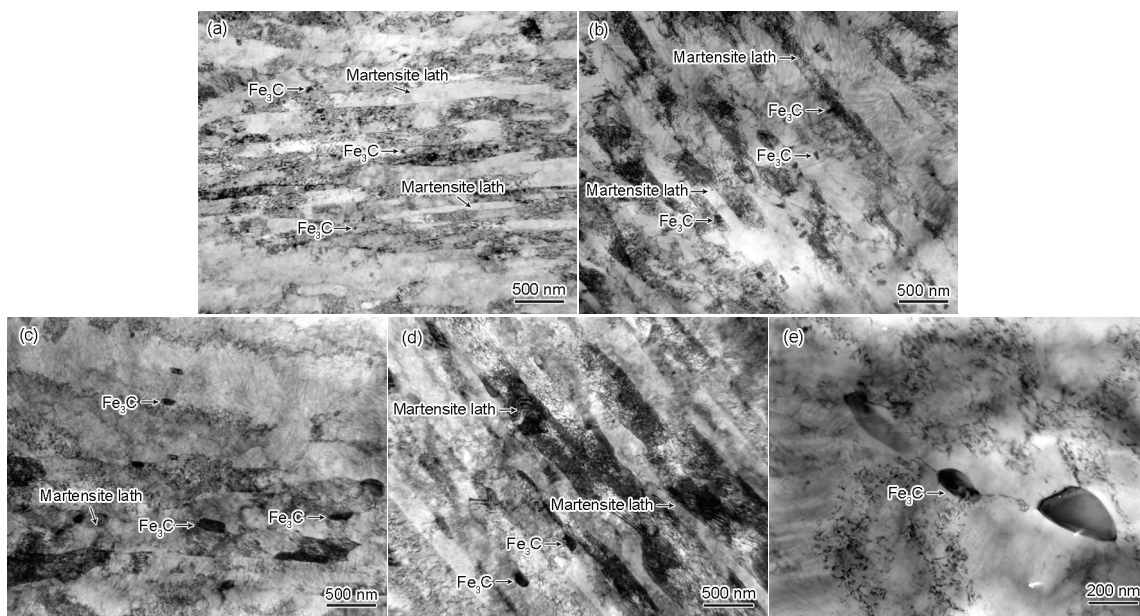


图5 2号钢回火不同时间后的TEM像

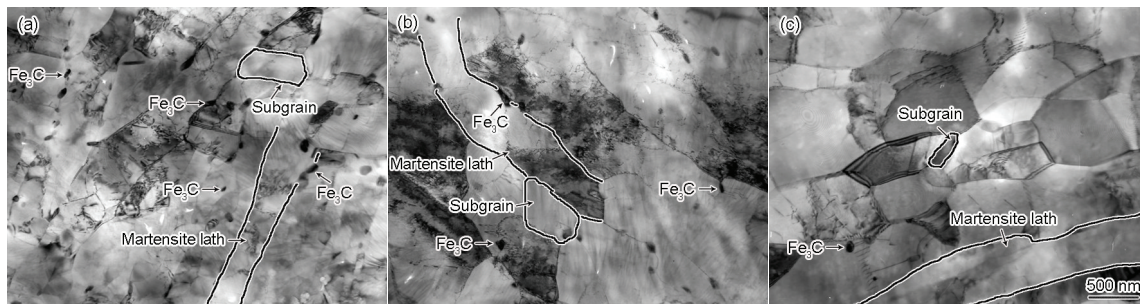
Fig.5 TEM images of steel 2 tempering at 600 °C for 300 s (a), 1 h (b), 7 h (c), 20 h (d) and Fe₃C in lath boundary for 20 h (e)

图6 1号钢回火不同时间后的TEM像

Fig.6 TEM images of steel 1 tempering at 600 °C for 180 s (a), 10 h (b) and 20 h (c)

晶粒尺寸进一步增大, 渗碳体颗粒也变得粗大, 马氏体基体的回复更加明显, 使得钢的硬度继续降低 (图6b); 回火20 h后, 位错密度较回火10 h显著降低, 晶粒出现了明显的多边形化, 马氏体基体的软化程度更高, 因而回火20 h后的硬度值较回火10 h后降低了20 HV.

3 讨论

3.1 2号钢回火10 s~10 h对硬度的影响

回火10~300 s时, 随着回火时间的延长, 1号钢硬度缓慢降低, 而2号钢硬度呈线性增加. 回火300 s时, 2号钢的硬度达到峰值360 HV, 即出现了所谓的二次硬化. 2号钢Ti含量较高, 经300 s回火后, Ti的析出量较水淬后增加0.021%, 说明TiC粒子的析出速度很快, 在较短的回火时间内, 大量细小的TiC粒子产生的析出强化效果远大于位错密度的下降及基体回复而导致的软化; 同时, 尺寸较小的渗碳体

粒子还会钉扎位错, 阻碍晶界迁移, 对马氏体的回复起到阻碍作用, 从而减缓了因基体回复而引起的硬度降低^[19,20].

回火300 s~10 h时, 2号钢硬度出现一个长时平台, 文献[12]指出, Nb-V钢在500 °C回火4 h后也出现了类似的硬度平台. 一方面表明该钢具有很好的抗回火软化能力, 另一方面表明该钢内部发生了微观组织和析出相的动态变化, 但这种变化是动态平衡的. 下面通过微观组织的变化来阐述2号钢硬度保持长时间平台的原因.

回火300 s~1 h时, Ti的析出量增加0.047%, 5 nm以下的TiC粒子所占比例较300 s回火增加12.4% (图2), 细小TiC粒子较300 s明显增多, 且分布比较均匀 (图4b), 但TiC粒子的大量析出并没有使2号钢的硬度提高, 而是继续保持原来的硬度. 随着回火时间的延长, 回火1 h后马氏体板条内部渗

碳体的数量较 300 s 明显减少, 且颗粒尺寸有所增大, 马氏体基体的回复更加明显(图 5b), 这本应使得 2 号钢的硬度有所降低, 但硬度继续保持平稳, 因此, 可推断 TiC 粒子的析出带来的硬度增量与基体组织的软化导致硬度下降量相互抵消, 因而硬度保持不变. 当回火时间由 1 h 延长到 7 h 时, Ti 的析出量增加 0.018%, 5 nm 以下的 TiC 粒子所占比例较 1 h 回火增加 2.6%, 且平均尺寸更为细小, 表明随着回火时间的增加, TiC 的析出速率越来越慢, 但是析出量还是缓慢增加, 细小的 TiC 粒子所占比例也有缓慢提高, 因而对硬度的提升是有利的. 回火 7 h 后, 板条界面较 1 h 回火变得不明显, 部分已经消失, 且板条宽度增加, 板条内的渗碳体数量减少, 但颗粒尺寸变大(图 5c), 表明基体组织的软化较回火 1 h 进一步加剧. 于是 TiC 的缓慢析出对硬度带来的微小的有利作用, 恰好弥补了马氏体基体软化所导致的硬度降低. 随着回火时间的延长, 小颗粒的渗碳体逐渐溶解, 大颗粒的渗碳体逐渐粗化, 强碳化物形成元素 Ti 和 C 结合生成的 TiC 取代了部分回溶的渗碳体^[13], 因而 TiC 的析出量不断增加, TiC 粒子的持续析出所带来的强化作用与基体的回复软化一直维持着动态平衡, 这是保证 2 号钢回火 300 s~10 h 时具有长时间硬度平台的原因.

2 种实验钢在回火 300 s~10 h 时, 1 号钢硬度降低 32 HV, 而 2 号钢硬度保持不变, 说明适量 Ti 的添加, 不仅使钢的回火硬度有了明显的提高, 而且对位错的回复有强烈的钉扎作用, 使马氏体的回复明显趋缓, 再结晶被强烈推迟, 同时, 较高的 Ti 含量使得 TiC 粒子的析出更多更充分、析出时间更长, 对马氏体基体回复的抑制作用更强, 因而可以保持长时间的硬度平台.

3.2 2 号钢回火 10~20 h 对硬度的影响

1 号钢回火 10~20 h 时, 硬度有较大的降低, 表明因基体回复程度增加而引起的软化是硬度降低的主要因素(图 6b~c), 但其降低速率明显小于同阶段回火的 2 号钢. 而 2 号钢经回火 10~20 h 后, 却没有发生再结晶(图 5d), 且基体的回复程度也不如 1 号钢明显. 由此可见, 导致 2 号钢硬度快速降低还有其它原因, 而基体回复软化仅是其中的一个因素. 这种只有基体回复, 却不发生再结晶的现象在低碳马氏体钢回火的过程中比较常见^[13,21,22]. 2 号钢回火 20 h 后, 5 nm 以下的 TiC 粒子所占质量分数较回火 7 h 后增加了 13.5%, 但回火 10 h 后硬度却有明显下降. 研究^[23]表明, 当回火温度足够高且保持足够长时

间时, 在界面能的驱动力下, 合金碳化物继续粗化, 导致实际的碳化物尺寸远大于沉淀析出完成时的尺寸, 从而减弱或丧失其高温下的弥散强化作用. 由此可知, 2 号钢回火 10~20 h 时 TiC 粒子发生了粗化, 而 TiC 粒子的粗化正是导致 2 号钢硬度降低的另一因素, 这也是 2 号钢较 1 号钢硬度降低速率增加的主要原因. 刘庆东等^[14]用三维原子探针研究的结果表明, Nb-V 钢在 550 °C 回火, 回火时间由 10 h 增加到 20 h 时, 钢中碳化物的数量密度降低, 而析出相平均尺寸增加, 进一步证实了碳化物随着回火时间延长而发生粗化, 析出相的粗化在一定程度上会使钢的硬度有所降低, 这与 2 号钢回火 10~20 h 时, TiC 粒子的粗化加速其硬度降低的趋势是相吻合的.

由 2 号钢回火 10 和 20 h 后 5 nm 以下的 TiC 粒子的尺寸分布(图 3)可知, 10 和 20 h 对应的平均尺寸分别为 2.76 和 3.15 nm, 证实 TiC 粒子发生了粗化, 此阶段主要发生了 TiC 的小粒子溶解, 大粒子粗化, 即所谓的 Ostwald 熟化过程. 对实验钢来讲, 影响其回火过程中强度变化的主要因素有位错强化、固溶强化及析出强化. 2 号钢回火 10~20 h 时, Ti 的析出量变化甚微, 因而固溶强化对硬度的影响可忽略不计. 硬度的降低由 2 个方面决定: (1) 位错密度的减少、基体的回复软化而引起硬度降低(图 5), 1 号钢回火 10~20 h, 马氏体基体的回复软化而导致的硬度降低证实了基体软化对 2 号钢硬度的降低有很大的作用; (2) TiC 粒子的粗化导致钢的析出强化能力下降. 2 号钢 10 和 20 h 回火后的 Ti 的析出量分别为 0.130% 和 0.132%, 考虑到测量精度的限制, 假设 2 号钢在 10~20 h 回火, Ti 的析出量保持恒定为 0.132% 是合理的, 同时, 忽略 N 与 Ti 结合而消耗的 Ti 含量. 对第二相强化而言, 5 nm 以下的析出相体积分数的变化对析出强化的影响是至关重要的^[24]. 由图 2 中回火 10 和 20 h 后 5 nm 以下的 TiC 粒子所占的质量分数, 可估算其相应的体积分数分别为 0.000532% 和 0.000886%. 当滑移位错以 Orowan 机制绕过不可变形颗粒时, 析出强化增量的估算^[23]、屈服强度和硬度的关系可采用下式进行表征^[25]:

$$\sigma_p = 8.995 \times 10^3 \cdot \frac{f^{\frac{1}{2}}}{d} \ln(2.417d) \quad (1)$$

$$f = [\text{Ti}] \cdot \frac{A_c + A_{\text{Ti}}}{A_{\text{Ti}}} \cdot \frac{\rho_{\text{Fe}}}{100\rho_{\text{TiC}}} \quad (2)$$

$$\sigma_y = -110.9 + 2.507\sigma_p \quad (3)$$

式中, σ_p 是 TiC 产生的强化增量, MPa; f 是 TiC 的体

积分数, %; d 是 TiC 的平均尺寸, nm; $[Ti]$ 为 Ti 的析出质量分数, %; ρ_{Fe} 是 α -Fe 基体的密度, 7.875 g/cm³; ρ_{TiC} 是 TiC 的密度, 4.944 g/cm³; A_C 是 C 的原子量, 12.011; A_{Ti} 是 Ti 的原子量, 47.867; σ_y 为实验钢的屈服强度, MPa; σ_v 为实验钢的 Vickers 硬度, kg/mm².

由式(1)和(2)联立计算可得, 回火 10 和 20 h 后的析出强化分别为 172.56 和 142.63 MPa, 2 者的差值为 $\Delta\sigma_p=29.93$ MPa. 根据钢中各种强化方式对屈服强度的叠加原理^[23]可知, 由于析出强化引起的屈服强度的改变量为 $\Delta\sigma_y=29.93$ MPa. 结合式(3)可知, 由于析出强化引起的硬度的改变量为 $\Delta\sigma_s=11.94$ HV. 2 号钢回火 10 与 20 h 后硬度的差值为 36.50 HV. 因此, 由基体回复软化引起的硬度降低值约为 $\Delta\sigma_s=24.56$ HV. 由此可知, 马氏体基体的回复软化是 2 号钢回火 10 h 后硬度降低的主要因素, 而 TiC 粒子的粗化是回火 10 h 后硬度降低的重要因素, 直接加速了这一阶段硬度的下降, 这也是 2 号钢回火 10 h 后硬度降低速率较 1 号钢较大的原因. 但 TiC 粒子在 600 °C 回火有极好的抗回火稳定性, 使得它的粗化速率很小^[26], 因此 TiC 粒子的粗化对硬度的影响作用不突出. 而 1 号钢经 10~20 h 回火后硬度降低 20.26 HV, 与 2 号钢由基体软化而引起的硬度降低 24.56 HV 比较接近, 说明对 2 号钢因 TiC 粗化引起的硬度降低值的计算是比较准确合理的.

4 结论

(1) 高 Ti 钢在 600 °C 回火不同时间, 回火 10~300 s, 硬度平稳上升, 回火 300 s 时, 达到硬度峰值 360 HV, 回火 300 s~10 h, 硬度保持长时间的平台, 回火 10~20 h 后, 硬度则有较大的降低.

(2) 高 Ti 钢在 600 °C 随着回火时间的延长, 板条内部渗碳体颗粒减少, 但尺寸变大, 板条宽度增加, 马氏体基体的回复程度不断增加, 但没有发生再结晶现象, 这主要是由于纳米级别的 TiC 粒子对晶界的钉扎作用, 阻碍了基体的回复, 抑制了再结晶的发生; 此外, 10~300 s 回火初期, 细小的渗碳体粒子对晶界也有钉扎作用, 对马氏体基体的回复也起到一定抑制作用.

(3) 回火 10~300 s, 高 Ti 钢硬度平稳上升主要是由于细小 TiC 粒子的大量析出产生的强化作用大于马氏体基体回复和位错密度降低导致的软化作用; 回火 300 s~10 h, 硬度保持长时间平台的原因, 主要是尺寸约为 2~3 nm 的 TiC 粒子的不断析出, 且 5 nm 以下的粒子所占比例不断提高, TiC 粒子的持续析

出所带来的强化作用与基体的回复软化维持的动态平衡, 使得高 Ti 钢硬度保持长时间的平台.

(4) 10 和 20 h 回火后高 Ti 钢中 TiC 粒子的平均尺寸为 2.76 和 3.15 nm, 回火 10 h 后 TiC 粒子发生了粗化, 由此导致硬度的降低值为 11.94 HV, 基体回复软化引起的硬度降低为 24.56 HV, 马氏体基体的回复软化是高 Ti 钢回火 10 h 后硬度下降的主要因素, TiC 粒子的粗化加速了回火过程中硬度的降低, 但不是主要因素, 1 号钢 10~20 h 回火后因基体软化导致的硬度降低值 20.26 HV 与 2 号钢的降低值 24.56 HV 较为接近, 证明对 2 号钢因 TiC 的粗化造成硬度降低的估算合理.

参考文献

- [1] Speich G R, Leslie W C. *Metall Trans*, 1972; 3A: 1043
- [2] Engel E H. *Trans Am Soc Met*, 1939; 27: 1
- [3] Hollomon J H, Jaffe L D. *Trans AIME*, 1945; 162: 223
- [4] Murphy S, Woodhead J H. *Metall Trans*, 1972; 3: 727
- [5] Guo C S. *Acta Metall Sin*, 1999; 35: 865
(郭从盛. 金属学报, 1999; 35: 865)
- [6] Zhang Z P, Qi Y H, Delagnes D, Bernhart G. *Trans Mater Heat Treat*, 2004; 25(1): 41
(张占平, 齐育红, Delagnes D, Bernhart G. 材料热处理学报, 2004; 25(1): 41)
- [7] Zou Q H. *Heat Treat Met*, 1994; (3): 41
(邹庆化. 金属热处理, 1994; (3): 41)
- [8] Grange R A, Hribal C R, Porter L R. *Metall Trans*, 1977; 8A: 1775
- [9] Caron R N, Krauss G. *Metall Trans*, 1972; 3A: 2381
- [10] Takaki S, Iizuka S, Tomimura K, Tokunaga Y. *Mater Trans JIM*, 1991; 32: 207
- [11] Zhong P, Ling B, Gu B Z. *Spec Steel*, 1996; 17(4): 23
(钟平, 凌斌, 古宝珠. 特殊钢, 1996; 17(4): 23)
- [12] Liu Q D, Liu W Q, Peng J C. *Trans Mater Heat Treat*, 2008; 29(4): 118
(刘庆东, 刘文庆, 彭剑超. 材料热处理学报, 2008; 29(4): 118)
- [13] Liu Q D, Liu W Q, Wang Z M, Zhou B X. *Acta Metall Sin*, 2009; 45: 1281
(刘庆东, 刘文庆, 王泽民, 周邦新. 金属学报, 2009; 45: 1281)
- [14] Liu Q D, Peng J C, Liu W Q, Zhou B X. *Acta Metall Sin*, 2009; 45: 1288
(刘庆东, 彭剑超, 刘文庆, 周邦新. 金属学报, 2009; 45: 1288)
- [15] Liu Q D, Chu Y L, Peng J C, Liu W Q, Zhou B X. *Acta Metall Sin*, 2009; 45: 1297
(刘庆东, 褚于良, 彭剑超, 刘文庆, 周邦新. 金属学报, 2009; 45: 1297)
- [16] Xu F Y, Bai B Z, Fang H S. *Heat Treat Met*, 2007; 32(12): 29
(许峰云, 白秉哲, 方鸿生. 金属热处理, 2007; 32(12): 29)
- [17] Zhou J L, Huang G, Xiang S, Pan C G, Lai C M, Hu T G. *Spec Steel*, 2014; 35(3): 49
(周家林, 黄高, 向 上, 潘成钢, 赖春明, 胡唐国. 特殊钢, 2014;

- 35(3): 49)
- [18] Wang Z Q. *PhD Dissertation*, Tsinghua University, Beijing, 2013
(王振强. 清华大学博士学位论文, 北京, 2013)
- [19] Wang M, Li L F, Sun Z Q, Yang W Y. *Acta Metall Sin*, 2007; 43: 1009
(王 猛, 李龙飞, 孙祖庆, 杨王玥. 金属学报, 2007; 43: 1009)
- [20] Tsuchiyama T, Miyamoto Y, Takaki S. *ISI Int*, 2001; 41: 1047
- [21] Tokizane M, Matsumura N, Tsuzaki K, Maki T, Tamura I. *Metall Trans*, 1982; 13A: 1379
- [22] Maki T, Tamura I. *Trans ISIJ*, 1981; 67: 852
- [23] Yong Q L. *Secondary Phases in Steels*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 415
(雍岐龙. 钢铁材料中的第二相. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 415)
- [24] Funakawa Y, Shiozaki T, Tomita K, Yamamoto T, Maeda E. *ISIJ Int*, 2004; 44: 1945
- [25] Pavlina E J, Van Type C J. *J Mater Eng Perform*, 2008; 17: 888
- [26] Kesternich W. *Philos Mag*, 1985; 52: 533

(责任编辑:罗艳芬)